

## Method for the selective production of racemic metallocene complexes

**Patent number:** DE10030638

**Publication date:** 2002-01-10

**Inventor:** DAMRAU ROBERT [DE]; MUELLER PATRICK [DE];  
ROYO EVA [DE]; BRINTZINGER HANS-HERBERT [CH]

**Applicant:** BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE]

**Classification:**

- **International:** C07F17/00; C07B53/00; C08F4/64; C08F4/76

- **european:** C07B53/00; C07F17/00; C08F10/00

**Application number:** DE20001030638 20000629

**Priority number(s):** DE20001030638 20000629

**Also published as:**

WO0200672 (A1)

US2004010157 (A1)

EP1294734 (B1)

### Abstract of DE10030638

The invention relates to a method for producing racemic metallocene complexes by reacting bridged or non-bridged transition metal complexes with cyclopentadienyl derivatives of alkaline or alkaline earth metals and optionally, subsequently substituting the phenolate ligands.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 100 30 638 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

**C 07 F 17/00**

C 07 B 53/00

C 08 F 4/64

C 08 F 4/76

(21) Aktenzeichen: 100 30 638.1

(22) Anmeldetag: 29. 6. 2000

(43) Offenlegungstag: 10. 1. 2002

(71) Anmelder:

Basell Polyolefine GmbH, 77694 Kehl, DE

(72) Erfinder:

Damrau, Robert, 78462 Konstanz, DE; Müller, Patrick, Dr., 67663 Kaiserslautern, DE; Royo, Eva, Dr., 78462 Konstanz, DE; Brintzinger, Hans-Herbert, Prof.Dr., Tägerwilen, CH

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Verfahren zur selektiven Herstellung racemischer Metallocenkomplexe

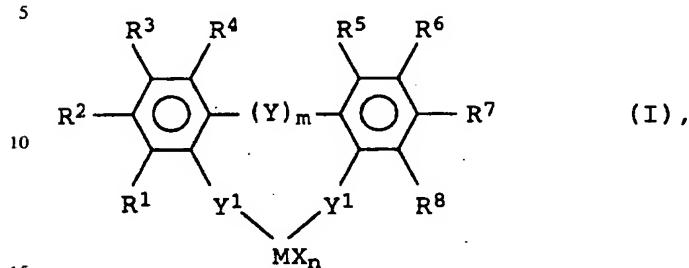
(57) Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexen mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution der Phenolatliganden.

DE 100 30 638 A 1

DE 100 30 638 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>10</sup> oder -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>,

20 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit

25 R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

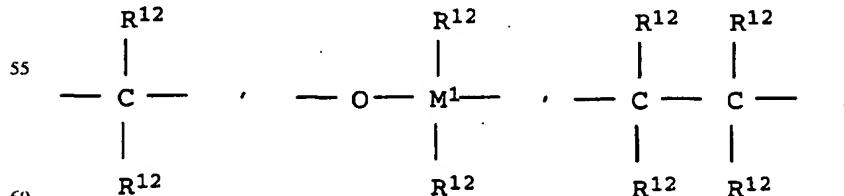
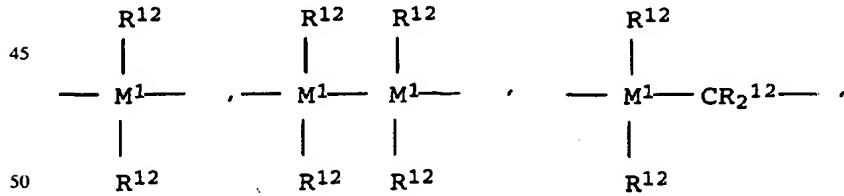
30 R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

35 benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

40 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

Y, Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden



=BR<sup>12</sup>, =AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>12</sup>, =CO, =PR<sup>12</sup> oder =P(O)R<sup>12</sup>, wobei R<sup>12</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

65 M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R" steht, wobei

R' und R" gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedri-

# DE 100 30 638 A 1

ges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

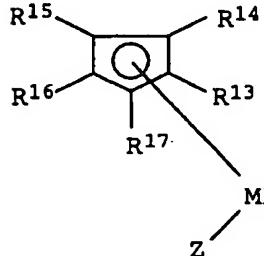
5

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

10

mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen, erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von -78 bis 250°C, gegebenenfalls unter Zusatz von Radikalen oder Radikalbildnern und gegebenenfalls anschließende Substitution des verbrückten phenolischen Liganden oder der beiden nicht verbrückten phenolischen Liganden zum Mono- oder Bisubstitutionsprodukt; racemische Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel III

15



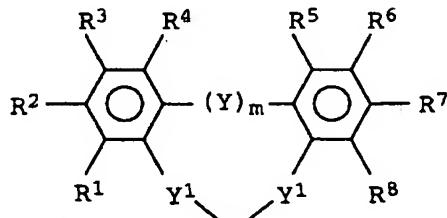
(III),

20

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

X1



30

35

wobei:

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

40

wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

45

R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

50

benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

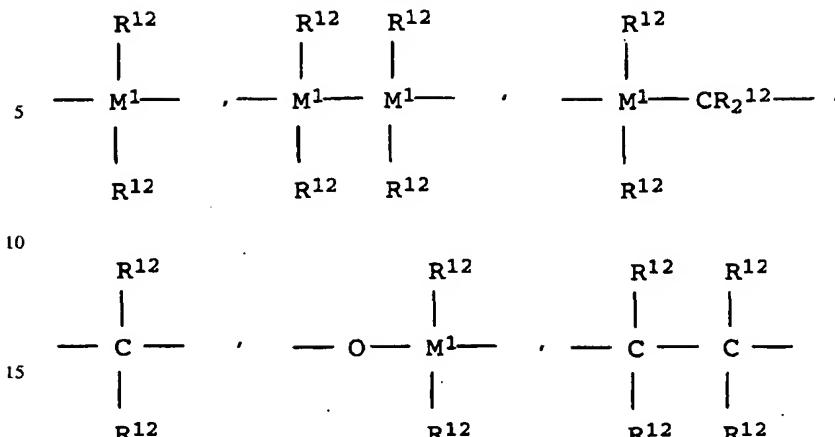
-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

55

Y, Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden

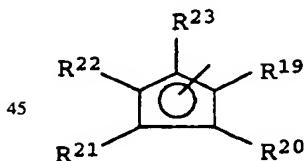
60

65

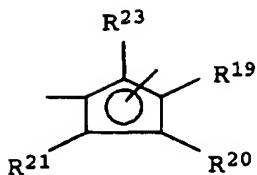


- 20 =BR<sup>12</sup>, =AIR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>12</sup>, =CO, =PR<sup>12</sup> oder =P(O)R<sup>12</sup>, wobei R<sup>12</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,  
M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist und  
in 0, 1, 2, 3 bedeutet,

25 oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R" steht, wobei R' und R" gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,  
-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl  
35 R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>18</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,  
40 Z für



- 50 stcht,  
wobei die Reste  
 $R^{19}$  bis  $R^{23}$  gleich oder verschieden Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^{24})_3$  mit  $R^{24}$  gleich oder verschiedenen  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  
55 oder wobei die Reste  
 $R^{16}$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E-$  bilden,  
in der  
T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff stcht,  
 $R^{25}, R^{26}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl  
60 q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,  
E für



5

oder A steht, wobei A -O-, -S-, >NR<sup>27</sup> oder >PR<sup>27</sup> bedeutet,

mit R<sup>27</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub>

10

mit R<sup>28</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder Alkylaryl

und die Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen gemäß Formel III als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagentien oder als Katalysatoren in der Stereoselektivsynthese.

[0002] Neben der stereospezifischen Olefinpolymerisation bietet in zunehmendem Maße die enantioselektive organische Synthese interessante Anwendungsmöglichkeiten für chirale Metallocenkomplexe von Metallen der III.-VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Beispielhaft seien hier enantioselektive Hydrierungen prochiraler Substrate genannt, beispielsweise prochiraler Olefine, wie in R. Waymouth, P. Pino, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), S. 4911-4914 beschrieben, oder prochiraler Ketone, Imine und Oxime, wie in der WO 92/9545 beschrieben.

15

[0003] Weiterhin seien genannt die Herstellung optisch aktiver Alkene durch enantioselektive Oligomerisation, wie in W. Kaminsky et al., Angew. Chem. 101 (1989), S. 1304-1306 beschrieben sowie die enantioselektive Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadienen, wie in R. Waymouth, G. Coates, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991), S. 6270-6271 beschrieben.

20

[0004] Die genannten Anwendungen erfordern im allgemeinen den Einsatz eines Metallocenkomplexes in seiner racemischen Form, d. h. ohne meso-Verbindungen. Von dem bei der Metallocensynthese des Standes der Technik anfallenden Diastereomerengemisch (rac.- u. meso-Form) muß zunächst die meso-Form abgetrennt werden. Da die meso-Form verworfen werden muß, ist die Ausbeute an racemischem Metallocenkomplex gering.

25

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur selektiven Herstellung von racemischen, praktisch (NMR-Meßgenauigkeit) meso-Isomer-freien Metallocenkomplexen zu finden.

[0006] Eine weitere Aufgabe war es, racemische Metallocenkomplexe zu finden, welche entweder direkt als oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die nach Modifizierung, beispielsweise nach der Substitution eines "Hilfsliganden", als, oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese verwendet werden können.

30

[0007] Demgemäß wurde das in den Patentansprüchen definierte Verfahren, die racemischen Metallocenkomplexe III, sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder in Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der Stereoselektiven Synthese gefunden.

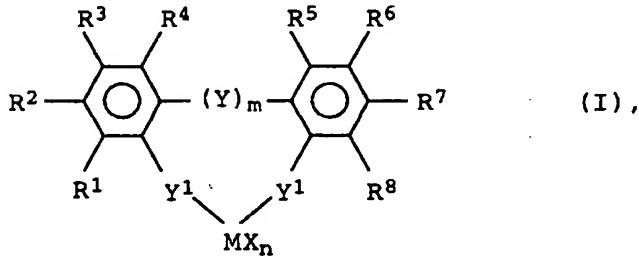
35

[0008] Die Begriffe "meso-Form", "Racemat" und somit auch "Enantiomere" in Verbindung mit Metallocenkomplexen sind bekannt und beispielsweise in Rheingold et al., Organometallics 11 (1992), S. 1869-1876 definiert.

[0009] Der Begriff "praktisch meso-frei" wird hier so verstanden, daß mindestens 90% einer Verbindung in Form des Racemats vorliegen.

40

[0010] Die erfundungsgemäßen, verbrückten oder unverbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe haben die allgemeine Formel I



45

(I),

50

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

55

X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>10</sup> oder -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>,

60

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

65

wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

65

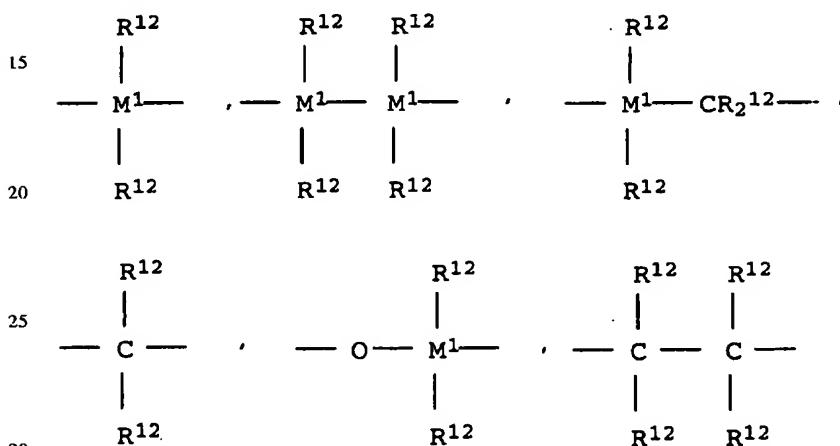
R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits einen

$C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest tragen kann -,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $Si(R^9)_3$  mit  $R^9$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,

benachbarte Reste  $R^2$  bis  $R^7$  können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

- $OR^{27}$ , - $SR^{27}$ , - $N(R^{27})_2$ , - $P(R^{27})_2$ , mit  $R^{27}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl oder  $Si(R^{28})_3$  mit  $R^{28}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl

10  $R^{10}, R^{11} C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  
 $Y, Y'$  gleich oder verschieden



30 = $BR^{12}$ , = $AlR^{12}$ , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = $SO$ , = $SO_2$ , = $NR^{12}$ , = $CO$ , = $PR^{12}$  oder = $P(O)R^{12}$ , wobei

35  $R^{12}$  gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste  $R^{12}$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,  $M^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

oder  $Y$  nicht-verbrückend ist und für zwei Reste  $R'$  und  $R''$  steht, wobei

40  $R'$  und  $R''$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann -,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $Si(R^9)_3$  mit  $R^9$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten  $R^4$  oder  $R^5$  für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können.

45 - $OR^{27}$ , - $SR^{27}$ , - $N(R^{27})_2$ , - $P(R^{27})_2$ , mit  $R^{27}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl oder  $Si(R^{28})_3$  mit  $R^{28}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl.

[00011] Bevorzugte Metalle  $M$  sind Titan, Zirkonium und Hafnium, insbesondere Zirkonium.

50 [00012] Gut geeignete Substituenten  $X$  sind Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, weiterhin  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, vorzugsweise tert.-Butyl. Außerdem gut geeignet als Substituenten  $X$  sind Alkoholate - $OR^{10}$  oder Amide - $NR^{10}R^{11}$  mit  $R^{10}$  oder  $R^{11}$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest. Derartige Reste  $X$  sind beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, tert.-Butyl, Phenyl, Naphthyl, p-Tolyl, Benzyl, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl.

55 [00013] Die Substituenten  $R^1$  und  $R^8$  sind gleich oder verschieden und bedeuten Fluor, Chlor, Brom, Iod,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, - $OR^{27}$ ,  $SR^{27}$ , - $N(R^{27})_2$ , - $P(R^{27})_2$ , mit  $R^{27}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl oder  $Si(R^{28})_3$  mit  $R^{28}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits einen  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartige Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten  $R^1$  und  $R^8$   $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie  $Si(R^9)_3$  mit  $R^9$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyl-

60 Propyl dimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste  $R^1$  und  $R^8$  genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

# DE 100 30 638 A 1

[0014] Bevorzugte Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> sind solche, die viel Raum in Anspruch nehmen. Üblicherweise nennt man solche Substituenten sperrige Substituenten. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie sterische Hinderung hervorrufen können.

[0015] Im allgemeinen versteht man unter diesen Gruppen kohlenstoff- oder siliziumorganische Reste mit hohem Raumbedarf (sperrige Reste), aber auch Fluor und vorzugsweise Chlor, Brom und Iod. Die Anzahl der Kohlenstoffatome die in derartigen kohlenstoff- oder siliziumorganischen Resten enthalten sind, liegt üblicherweise nicht unter drei. 5

[0016] Bevorzugte nicht-aromatische, sperrige Reste sind solche kohlenstoff- oder siliziumorganischen Reste, die in α-Stellung oder höherer Stellung verzweigt sind. Beispiele für derartige Reste sind verzweigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-aliphatische, C<sub>9</sub>- bis C<sub>20</sub>-araliphatische Reste und C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-cycloaliphatische Reste, wie iso-Propyl, tert.-Butyl, iso-Butyl, neo-Pentyl, 2-Methyl-2-phenylpropyl (Neophyl), Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl (2-Norbornyl), Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl (1-Norbornyl), Adamantyl. Weiterhin kommen als solche Reste siliziumorganische Reste mit drei bis dreißig Kohlenstoffatomen in Frage, beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triphenylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Tritolylsilyl oder Bis(trimethylsilyl)methyl. 10

[0017] Bevorzugte aromatische, sperrige Gruppen sind in der Regel C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylreste, wie Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-alkyl- oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-cycloalkylsubstituierte aromatische Reste wie 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-tert.-Butylphenyl, Mesityl. 15

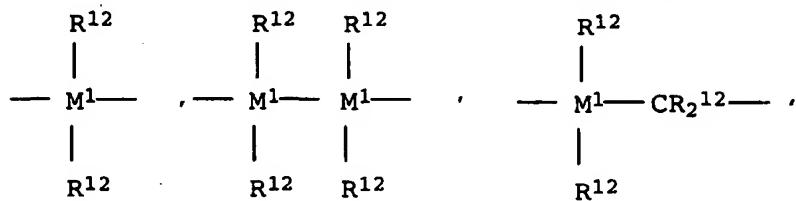
[0018] Ganz besonders bevorzugte Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> sind i-Propyl, tert.-Butyl, Trimethylsilyl, Cyclohexyl, i-Butyl, Trifluormethyl, 3,5-Dimethylphenyl.

[0019] Im bevorzugten Substitutionsmuster sind R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> in Formel I gleich.

[0020] Die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, -OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartige Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können aber auch derartig miteinander verbunden sein, daß benachbarte Reste für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen. Vorzugsweise sind die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und/oder die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> mit einer C<sub>2</sub>-Brücke derartig verbunden, daß ein benzoanellierte 30 Ringsystem (Naphthylderivat) entsteht. Die genannten Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe. 35

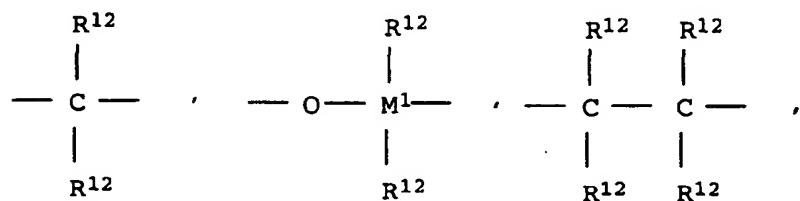
[0021] Besonders bevorzugt sind die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>7</sup> gleich und bedeuten Wasserstoff, und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> haben die bereits genannte Bedeutung.

[0022] Als Brückenglieder Y, Y<sup>1</sup> kommen die folgenden in Frage:



40

45



50

55

=BR<sup>12</sup>, AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>12</sup>, =CO, =PR<sup>12</sup> oder =P(O)R<sup>12</sup>, wobei R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyarylgruppe bedeuten oder R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, 60 M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist.

[0023] Bevorzugte Brückenglieder Y, Y<sup>1</sup> sind Methylen -CH<sub>2</sub>-, S, O, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, wobei m in Formel I vorzugsweise 1 oder 2 ist; Y<sup>1</sup> ist ganz besonders bevorzugt gleich und bedeutet Sauerstoff -O-. Ganz besonders bevorzugt sind Phenolat-typ-Strukturen, in welchen m in Formel I 0 ist, das heißt, daß die aromatischen Ringsysteme direkt miteinander verknüpft sind, vorzugsweise zum Biphenolderivat. 65

[0024] Von den erfundungsgemäßen unverbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen Y für Reste R' und R" steht, die gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Brom, Iod,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann – bedeuten. Beispiele für derartige Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wie Phenyl.

5 tyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R' und R" C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste R' und R" genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

[0025] Bevorzugt sind  $R^1$  und  $R^6$  gleich. Besonders bevorzugte unverbrückte Übergangsmetallaromatkomplexe sind solche, in welchen  $R^1$ ,  $R^8$ ,  $R'$  und  $R''$  gleich sind, ein ganz besonders bevorzugtes Substitutionsmuster ist jenes in welchem  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R'$  und  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R''$  H bedeuten und  $R^2$ ,  $R^4$  und  $R^5$ ,  $R^7$  die oben genannte Bedeutung, vorzugsweise tert.-Butyl, jedoch nicht H haben. Der phenolische Rest in (I) ist vorzugsweise ein Biphenolatrest mit den oben beschriebenen Substitutionsmustern.

[0026] Die verbrückten oder nicht verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I werden im allgemeinen nach Methoden hergestellt, die dem Fachmann bekannt sind.

[0027] Die Synthese der verbrückten Übergangsmetallphenolatkomplexe ist beispielsweise in C. J. Schaverien, J. Am. Chem. Soc. (1995), Seiten 3008 bis 3012, beschrieben. Als gut geeignet hat sich hierbei folgendes Vorgehen erwiesen, wobei in der Regel im Temperaturbereich von -78 bis 110°C, vorzugsweise zunächst bei ca. 20°C gearbeitet wird und die Reaktion dann durch Kochen am Rückfluß vervollständigt wird. Das Biphenol wird zunächst in einem Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert, zum Beispiel mit Natriumhydrid oder n-Butyllithium, und anschließend die Übergangsmetallverbindung, beispielsweise das Halogenid, wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des Bis-THF-Adduktes, hinzugegeben. Nach erfolgter Umsetzung wird das Produkt in der Regel nach Abtrennung von Salzen durch Auskristallisieren erhalten. Die Herstellung von nicht-verbrückten Übergangsmetallphenolatkomplexen kann beispielsweise nach H. Yasuda et. al. J. Organomet. Chem. 473 (1994), Seiten 105 bis 116 erfolgen.

[0028] Die erfundungsgernässen, verbrückten oder nicht verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I enthalten in der Regel noch 1 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base, welche in der Regel über die Syntheseroute eingeschleppt wird. Als derartige Lewisbasen sind beispielsweise zu nennen Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) aber auch Amine wie TMEDA. Es ist aber auch möglich, die Übergangsmetallaromatkomplexe Lewis-Basen-frei zu erhalten, beispielsweise durch Trocknung im Vakuum oder Wahl anderer Lösungsmittel bei der Synthese. Derartige Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

[0029] Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe werden hergestellt durch Umsetzung der verbrückten oder nicht verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I mit Cyclopentadienylderivaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle und anschließender Erhitzung des so erhaltenen Reaktionsgemisches, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalen oder Radikalbildnern, wie im folgenden beschrieben.

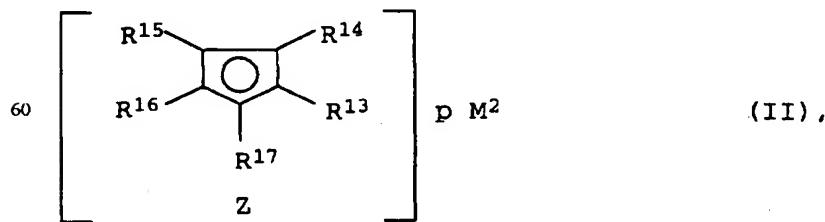
[0030] Vorzugsweise setzt man Übergangsmetallaromatkomplexe I ein, in welchen M Zirkonium bedeutet und die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> die oben beschriebene, bevorzugte Bedeutung haben. Sehr gut geeignet sind Dichlorobis(3,5-di-tert.-Butylphenolat)zirkon · (THF)<sub>2</sub>, Dichlorobis(3,5-di-tert.-Butylphenolat)zirkon · (DME), Dichlorobis(2,6-Dimethylphenolat)zirkon · (THF)<sub>2</sub>, Dichlorobis(2,6-Dimethylphenolat)zirkon · (DME), Dichlorobis(2,4,6-Trimethylphenolat)zirkon · (THF)<sub>2</sub>, Dichlorobis(2,4,6 Trimethylphenolat)zirkon (DME) und die in den Beispielen genannten Zirkon-Phenolat-

**[0031]** Prinzipiell kommen als Cyclopentadienylderivate der Alkali- oder Erdalkalimetalle diejenigen in Frage, welche nach der Umsetzung mit den erfundungsgemäßen, verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen I selektiv, praktisch meso-Isomeren-freie, racemische Metallocenkomplexe liefern.

[0032] Die erfundungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe können verbrückt sein, müssen es aber nicht sein. Es genügt im allgemeinen eine hohe Rotationsbarriere, insbesondere im Temperaturbereich von 20 bis 80°C, (bestimmt mit der Methode der  $^1\text{H}$  und/oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie) der unverbrückten Cyclopentadienyltyp-Liganden im Metallocen, damit die Metallocenkomplexe direkt in ihrer racemischen Form isoliert werden können, ohne daß sie sich in die meso-Form umwandeln können. Die Rotationsbarriere, die dies gewährleistet, liegt üblicherweise über 20 kJ/mol.

[0033] Gut geeignete Cyclopentadienderivate von Alkali- oder Erdalkalimetallen sind solche der allgemeinen Formel

[6835] Gut geeignete Cyclopentadienlderivate von Alkanen oder Erdalkanmetallen sind solche der angemessenen Form.

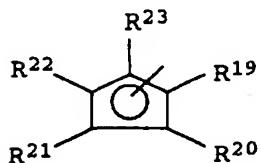


in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M<sup>2+</sup> Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, S, Ba,

R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>-

bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>18</sup> gleich oder verschiedenen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Z für



5

10

steht,  
wobei die Reste

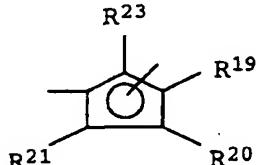
R<sup>19</sup> bis R<sup>23</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>24</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>24</sup> gleich oder verschiedenen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, oder wobei die Reste

15

R<sup>16</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -[T(R<sup>25</sup>)(R<sup>26</sup>)]<sub>n</sub>-E- bilden, in der T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

20

E für



25

30

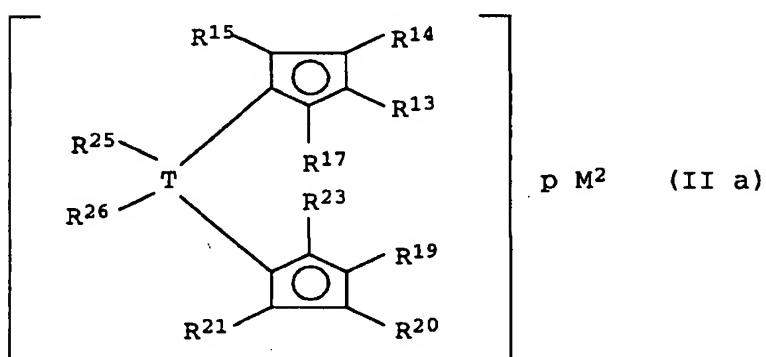
oder A steht, wobei A -O-, -S-, >NR<sup>27</sup> oder >PR<sup>27</sup> bedeutet,  
mit R<sup>27</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub>  
mit R<sup>28</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder Alkylaryl,  
wobei

35

p = 1 für Be, Mg, Ca, Sr, Ba und  
p = 2 für Li, Na, K, Rb, Cs.

[0034] Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind solche, in welchen M<sup>2</sup> Lithium, Natrium und insbesondere Magnesium bedeutet. Ferner sind solche Verbindungen der Formel IIa)

40



45

50

55

besonders bevorzugt, in welchen M<sup>2</sup> Magnesium, R<sup>17</sup> und R<sup>23</sup> von Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i-Butyl, Hexyl, weiterhin C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, wie Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, T(R<sup>25</sup>R<sup>26</sup>) für Bis-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylsilyl oder Bis-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylsilyl steht, wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethandiyl, Methylen und die Reste R<sup>13</sup> bis R<sup>15</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>23</sup> die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

60

[0035] Ganz besonders bevorzugte Verbindungen II sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden und außerdem

Dimethylsilanediylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)magnesium

65

Diethylsilanediylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)magnesium

Dimethylsilanediylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)magnesium

Dimethylsilanediylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)magnesium

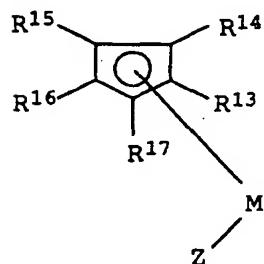
Dimethylsilanediylbis(2,4,7-trimethylindenyl)magnesium

- 1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyldienyl)magnesium  
 5 Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyldienyl)magnesium  
 Diphenylsilandiylbis(2-methyldienyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium  
 10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)magnesium  
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium  
 Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium  
 15 Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)magnesium  
 20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phcnyl-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthyl-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium  
 25 Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium  
 Ethandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)magnesium  
 Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magne-  
 30 sum  
 Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 35 Diemethylgermandiylbis(2-meth-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiyl(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phcnyl)-indcnyl)magnesiu  
 40 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
 sowie die jeweiligen Lewis-Basenaddukte dieser vorstehend genannten Verbindungen mit beispielsweise THF, DME,  
 45 TMEDA.  
 [0036] Derartige Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen II lassen sich nach literaturbekannten Methoden erhalten, beispielsweise durch die, vorzugsweise stöchiometrische Umsetzung einer Organometallverbindung oder eines Hydrids des Alkali- oder Erdalkalimetalls mit dem entsprechenden Cyclopentadienyltyp-Kohlenwasserstoff. Geeignete Organometallverbindungen sind beispielsweise n-Butyllithium, Di-n-butylmagnesium oder (n,s)-Dibutylmagnesium (Bomag).  
 50 [0037] Die Umsetzung der verbrückten oder nicht verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I mit den Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen, vorzugsweise der Formeln II oder IIa, findet üblicherweise in einem organischen Lösungs- oder Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem Lösungsmittelgemisch, welches ein Lewis-basisches Lösungsmittel enthält, im Temperaturbereich von -78°C bis 250°C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 bis 110°C statt. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylo oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert.-Butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin. Gut geeignete Lösungsmittelgemische sind solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Basen im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise 1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Das molare Verhältnis des Übergangsmetallaromatkomplexes I zu dem Cyclopentadienylderivat von Alkali- oder Erdalkalimetallen liegt üblicherweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1 : 1,2, vorzugsweise bei 1 : 1.  
 [0038] Es wurde gefunden, daß eine anschließende Erwärmung des Reaktionsgemisches, auf Temperaturen im Bereich von -78 bis 250°C, vorzugsweise 20 bis 150°C und insbesondere 80 bis 110°C und gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalen oder Radikalbildnern schnell zu einer höheren Ausbeute, im allgemeinen 80 bis 100%, vorzugsweise 95 bis 65 100%, an racemischen Komplexen (I) führt. Als Radikale seien genannt Sauerstoff, 2,2'-tetramethyl-Pyrimidin-N-Oxid (TEMPO). Als Radikalbildner sind alle diejenigen organischen und anorganischen Verbindungen geeignet, welche in dem oben genannten Temperaturintervall und/oder bei Bestrahlung zu Radikalen zerfallen, wie Peroxide, Diacylperoxyde – beispielsweise Benzoylperoxid, Acetylperoxyd – Peroxydicarbonate, Perester, Azoalkane, Nitrite, Hypochlorite

# DE 100 30 638 A 1

ride, Polyhalomethane, N-Chloramine. Besonders bevorzugt verwendet man TEMPO. Radikalbildner werden bevorzugt dann eingesetzt, wenn das Metallocen (I) als Cyclopentadienyl-Typ-Ligand ein benzoanellierte Indenylsystem wie Dimethylsilyl-Bis(2-Methylbenzoindeny) enthält.

[0039] Die erfindungsgemäßen, racemischen Metallocenkomplexe sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel III



(III),

5

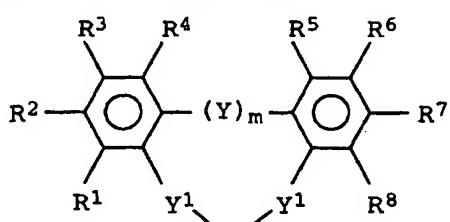
10

15

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoide,

X1



20

25

30

wobei:

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können, -OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

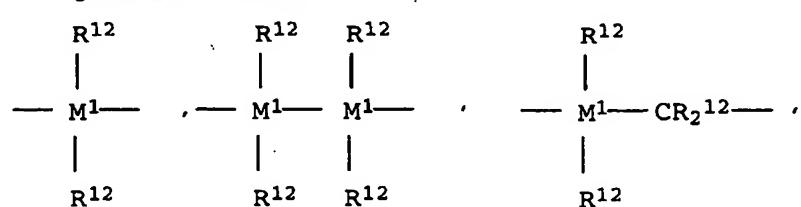
-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

Y, Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden

35

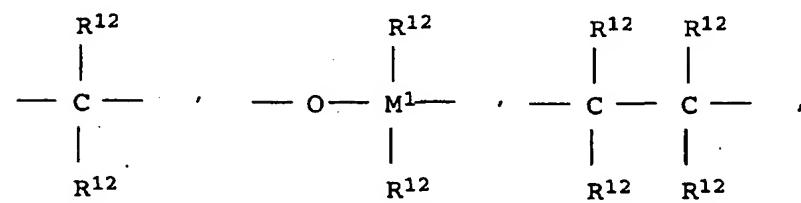
40

45



50

55



60

65

=BR<sup>12</sup>, =AIR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>12</sup>, =CO, =PR<sup>12</sup> oder =P(O)R<sup>12</sup>, wobei  
R<sup>12</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-

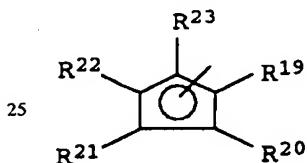
$C_{10}$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste

$R^{12}$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

$M^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist und

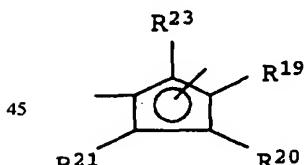
$m$  0, 1, 2, 3 bedeutet,

- 5 oder  $Y$  nicht-verbrückend ist und für zwei Reste  $R'$  und  $R''$  steht, wobei  
 $R'$  und  $R''$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $Si(R^{29})_3$  mit  $R^{29}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  
10 oder zusammen mit benachbarten Resten  $R^4$  oder  $R^5$  für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,  
- $OR^{27}$ , - $SR^{27}$ , - $N(R^{27})_2$ , - $P(R^{27})_2$ , mit  $R^{27}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl oder  $Si(R^{28})_3$  mit  $R^{28}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl  
15  $R^{13}$  bis  $R^{17}$  gleich oder verschieden Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^{18})_3$  mit  
 $R^{18}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  
20 Z für



steht,

- 30 wobei die Reste  
 $R^{19}$  bis  $R^{23}$  gleich oder verschieden Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^{24})_3$  mit  
 $R^{24}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  
35 oder wobei die Reste  
 $R^{16}$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E$  bilden, in der  
 $T$  gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,  
 $R^{25}$ ,  $R^{26}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl  
q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,  
40 E für



- oder A steht, wobei A -O-, -S-, >NR<sup>27</sup> oder >PR<sup>27</sup> bedeutet,  
50 mit  $R^{27}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl oder  $Si(R^{28})_3$  mit  $R^{28}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder Alkylaryl.  
[0040] Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind solche, in welchen M Titan, Hafnium und insbesondere Zirkonium bedeuten. Ferner sind verbrückte Verbindungen der Formel III besonders bevorzugt (ansa-Metallocene), in welchen  $R^{17}$  und  $R^{23}$  von Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wie  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i.-Butyl, Hexyl, weiterhin  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, wie Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, T( $R^{25}R^{26}$ ) für Bis- $C_1$ - $C_{10}$ -alkylsilyl oder Bis- $C_6$ - $C_{10}$ -arylsilyl steht wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethandiyyl, Methylen und die Reste  $R^{13}$  bis  $R^{15}$  und  $R^{19}$  bis  $R^{25}$  die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.  
[0041] Ganz besonders bevorzugte Verbindungen III sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden, und außerdem  
60 Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat  
Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat  
Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat  
Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat  
65 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat  
1,2-Ethandiyylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat  
Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat  
Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	5
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	10
1 Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	15
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	20
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	25
Ethandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-idenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-idenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	30
Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	35
Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	40
Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium-3,3',5,5'-tetra-tBu-1,1'-bi-2-phenolat	45
[0042] Die racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III, lassen sich im allgemeinen weiter modifizieren.	
[0043] Insbesondere kann beispielsweise ein verbrückter Biphenolatligand X <sup>1</sup> vollständig oder häufig oder einer oder beide unverbrückten Phenolatliganden in dem Komplex III durch Mono- oder Bis-Substitution abgespalten und gegebenenfalls wiederverwendet werden. Geeignete Abspaltungs-(Substitutions-)methoden sind die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III mit SOCl <sub>2</sub> , Siliciumtetrachlorid, Methylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Aluminiumtrichlorid einer Brönsted-Säure wie Halogenwasserstoff, also HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, welche in der Regel in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF angewandt wird. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylool oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert.-Butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylendiamin (TMEDA) oder Pyridin. Schr gut geeignet sind Lewis-Bas-haltige Lösungsmittelgemische aus Kohlenwasserstoffen und Ethern oder Aminen oder beidem, beispielsweise solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemeinen in einer Menge von 0,01–50 mol-%, vorzugsweise 0,1–10 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Besonders gut eignen sich Carbonsäurehalogenide wie Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid, 2-Thiophenacetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Trimethylacetylchlorid, O-Acetylmannosäurechlorid, 1,3,5-Benzenetricarboxylicacidchlorid, 2,6-Pyridincarbonsäurechlorid, tert.-Butylacetylchlorid, Chloroacetylchlorid, 4-Chlorobenzeneacetylchlorid, Dichloroacetylchlorid, 3-Methoxyphenylacetylchlorid, Acetylbormid, Bromoacetylbormid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid, als "Abspaltungsreagenz", wobei diese in der Regel in den o. g. Lösungsmitteln oder auch in Substanz verwendet werden. Hierbei entsteht üblicherweise das der Formel III analoge Di-Halogenid (X = F, Cl, Br, I) oder bei teilweise (hälfriger) Substitution des phenolischen Liganden ein Monohalogenid. Ein weiteres gut geeignetes Substitutions-Verfahren ist die Umsetzung der racemi-	50
	55
	60
	65

schen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III mit Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri-C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triiso-butylaluminium. Hierbei entsteht nach derzeitigem Kenntnisstand im allgemeinen die zu III analoge Organo-Verbindung (X = organischer Rest, z. B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl) und beispielsweise das Organo-Aluminium-binaphtholat. Analog kann auch verfahren werden, wenn der Ligand X' in dem Komplex III zwei nicht verbrückte Phenolatliganden ist.

[0044] Bei den Spaltungsreaktionen werden die Komponenten üblicherweise im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, davon abhängig, ob ein mono- oder disubstituiertes Produkt erhalten werden soll.

[0045] Die Spaltungsreaktionen finden im allgemeinen unter Erhaltung der Stereochemie der Metallocenkomplexe statt, das bedeutet, es findet im allgemeinen keine Umwandlung der racemischen Form in die meso-Form der Metallocenkomplexe statt. Vielmehr kann, insbesondere mit den oben beschriebenen Chlorierungsmethoden, die rac-Selektivität gesteigert werden, wobei jedoch die Stereochemie der Ausgangs(bi)phenolat-Typ- oder Ausgangsbis-phenolat-Komplexe in der Regel erhalten bleibt.

[0046] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es sehr selektiv die racem-Form von Metallocenkomplexen zugänglich macht. Besonders vorteilhaft lassen sich verbrückte Indenyl- oder Benzoindenyltyp-Metallocene erhalten, welche in der Nachbarschaft des Brückenglieds (sogenannte 2-Stellung) einen von Wasserstoff verschiedenen Liganden haben.

[0047] Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel III oder ihre, beispielsweise durch Substitution der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Styrol, verwenden. Besonders vorteilhaft kommen sie zur Geltung bei der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Propylen, Styrol. Geeignete Katalysatoren oder Katalysatorsysteme, in welchen die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe als "Metallocenkomponente" fungieren können, werden üblicherweise mittels metalloceniumionenbildenden Verbindungen enthalten, wie beispielsweise in EP-A-0 700 935, Seite 7, Zeile 34 bis Seite 8, Zeile 21 und Formeln (IV) und (V) beschrieben. Weitere metalloceniumionenbildende Verbindungen sind Alumoxan (RAIO)<sub>n</sub> wie Methylaluminoxan.

[0048] Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel III oder ihre, beispielsweise durch Abspaltung der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich weiterhin als Reagenzien oder als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen in der stereoselektiven, insbesondere organischen Synthese verwenden. Beispielsweise seien genannt die stereoselektive Reduktionen oder stereoselektiven Alkylierungen von C=C-Doppelbindungen oder C=O-, C=N-Doppelbindungen.

### Beispiele

#### 35 Abkürzungen

bpo = 1,1'-Bi-2-Phenolat

bip = 3,3'-5,5'-tetra-t-Bu-1,1'-bi-2-Phenolat.

#### 40 Beispiele, bei denen man rac-Selektivität durch thermische Isomerisierung erreicht

##### Beispiel 1

Darstellung von rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-ind)<sub>2</sub>Zr[3,3',5,5'-(t-Bu)<sub>4</sub>-1,1'bi-2-phenolat]

45 rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-ind)<sub>2</sub>Zr(bip) (4C)

[0049] 0.64 g (1.95 mmol) Me<sub>2</sub>Si(2-Me-ind)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> und 1.39 g (1.95 mmol) Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>Zr(bip) wurden trocken vermischt und ca. 15 ml eines 10 : 1-Gemisches Toluol/THF (Volumenverhältnis) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei bildete sich eine orange-farbene Lösung und ein weißer Niederschlag. (LiCl). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohmischung zeigte ein Isomerenverhältnis von ca. 1 : 1. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 80°C gerührt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte nun ein rac/meso-Verhältnis von ca. 16 : 1. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittelgemisch am Hochvakuum entfernt. Es wurden 1.17 g (74%) Me<sub>2</sub>Si(2-Me-ind)<sub>2</sub>Zr(bip) als gelber Schaum in einem rac/meso-Verhältnis von 16 : 1 NMR-spektroskopisch rein erhalten. Der gelbe Schaum wurde in Hexan aufgenommen und auf -30°C gekühlt. Nach einem Tag wurden durch Filtration 0.35 g (22%) rein racemisches Me<sub>2</sub>Si(2-Me-ind)<sub>2</sub>Zr (bip) als mikrokristallines gelbes Pulver erhalten. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> siehe Tabelle B. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>(25°C, 600 MHz) 161.1, 141.2, 135.3, 134.8, 134.3, 131.8, 130.9, 129.7, 126.0, 126.8, 124.9, 123.3, 121.8, 111.6, 92.4, 34.3, 32.5, 32.1, 31.8, 18.8, 2.55. Das Massenspektrum (EI-MS/70 eV) zeigt Molkularionenpeak bei m/e 812–821 mit der typischen Isotopenverteilung.

60 Elementaranalyse:

gefunden:

C 73.64%; H 7.73%; Zr 11.06;

berechnet:

C 73.74%; H 7.67%; Zr 11.20%.

65

# DE 100 30 638 A 1

Tabelle B

<sup>1</sup>H-NMR-shifts für Komplex rac-4C (in ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, 600 MHz)

	Zuordnung <sup>a</sup>	
7.60 (d, 2H) <sup>3</sup> J (8.4 Hz)	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> (H7, H7')	5
7.49 (d, 2H) <sup>4</sup> J (2.4 Hz)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (H4, H4')	
7.26 (d, 2H) <sup>3</sup> J (8.4 Hz)	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> (H4, H4')	
7.18 (d, 2H) <sup>4</sup> J (2.4 Hz)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (H6, H6')	
6.85 (dd, 2H) <sup>3</sup> J (8.4 Hz) <sup>3</sup> J (7.2 Hz)	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> (H6, H6')	10
6.77 (dd, 2H) <sup>3</sup> J (8.4 Hz) <sup>3</sup> J (7.2 Hz)	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> (H5, H5')	
5.83 (s, 2H)	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> (H3, H3')	
2.21 (s, 6H)	(2-CH <sub>3</sub> -C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> )	
1.36, 1.33 (s, 18H)	CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	
0.80 (s, 6H)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	15

<sup>a</sup> Zuordnung durch <sup>1</sup>H-NMR-ROESY-Technik

## Beispiel 2

Synthese von Me<sub>2</sub>Si(2-Me-ind-4-Ph)<sub>2</sub>Zr(3,3'-5,5'-tetra-<sup>t</sup>Bu-1,1'-bi-2-phenolat)

(Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-ind)<sub>2</sub>Zr(bip)

### A) Synthese von ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>

[0050] Zu einer Suspension von g 4.99(21.41 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 80 ml Toluol wurden bei 0°C (Eisbadkühlung) 3.1 g (43.0 mmol) THF innerhalb 15 min. langsam zugetropft. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt.

30

### B) Synthese von (3,3'-5,5'-tetra-<sup>t</sup>Bu-1,1'-bi-2-phenolat)Li<sub>2</sub>

[0051] Zu einer Lösung von 8.79 g (21.4 mmol) 3,3'-5,5'-tetra-<sup>t</sup>Bu-1,1'-bi-2-phenol in 120 ml Toluol und 3.1 g (43.0 mmol) THF wurden bei 0°C (Eisbadkühlung) 17.0 ml (45.56 mmol) einer 2.68 molaren BuLi-Lösung in Toluol innerhalb 20 min. langsam zugetropft. Die klare Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt.

35

### C) Synthese von Cl<sub>2</sub>Zr(3,3'-5,5'-tetra-<sup>t</sup>Bu-1,1'-bi-2-phenolat) (THF)<sub>2</sub>

[0052] Zu der ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>-Suspension aus Teilreaktion A) wurde unter Stickstoff mittels Kanüle die Dilithiumbiphenolatlösung aus Teilreaktion B) zugegeben. Verbleibende Reste im Kolben an Dilithiumbiphenolatlösung wurden mit 10 ml Toluol nachgespült. Die Suspension wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt.

40

### D) Synthese von Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-ind)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>

[0053] Zu einer Lösung von 9.8 g (20.90 mmol) Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-indH)<sub>2</sub> in 110 ml Toluol und 5 g (69.33 mmol) THF wurden bei Raumtemperatur 16.4 ml (43.95 mmol) einer 2.68 molaren BuLi-Lösung in Toluol innerhalb 20 min. langsam zugetropft. Die hellgelbe Suspension wurde auf 60°C erwärmt, 1 h gerührt und auf Raumtemperatur gekühlt.

45

### E) Synthese von Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-ind)<sub>2</sub>Zr(bip)

[0054] Zu der Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-ind)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>-Suspension aus Teilschritt D) wurde bei Raumtemperatur die Suspension aus C) mittels Kanüle unter Stickstoff zugegeben. Nach vollständiger Zugabe färbte sich die Suspension gelb-orange. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion zeigte ein rac-meso-Verhältnis von ca. 1 : 1. Die Suspension wurde 9 h auf 85°C erwärmt. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohmischung zeigte ein rac-meso-Verhältnis von ca. 15 : 1 ohne Anzeichen von Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukten. Die Suspension wurde filtriert, der weiße Niederschlag mit wenig Toluol gewaschen und die vereinigten Filtrate unter Hochvakuum auf ca. 1/4 eingengt. Nach einigen Tagen bildete sich ein orangener kristalliner Niederschlag, der durch Filtration und anschließender Trocknung isoliert wurde. Es wurden 8 g (39.5%) rein racemisches Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-ind)<sub>2</sub>Zr(bip) erhalten. Durch analoges Vorgehen (mehrfaches kristallisieren) wurden insgesamt 17.1 g (85%) rein racemisches Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-ind)<sub>2</sub>Zr(bip) erhalten.

55

Elementaranalyse Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-ind)<sub>2</sub>Zr(3,3'-5,5'-tetra-<sup>t</sup>Bu-1,1'-bi-2-Phenol):

gefunden:

C: 77,0%; H: 7.4;

60

berechnet:

C: 77,0%; H 7.3%.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> siehe Tabelle C.

## Tabelle C

1H-NMR-shifts für Komplex (in ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 25°C, 200 MHz)

	Anordnung
5	7.78 (d, 2H) H (aromatisch)
	7.44 (d, 2H) C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O (bip)
	7.34–6.96 (m, 14H) H (aromatisch)
	6.49 (d, 2H) C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O (bip)
10	6.36 (s, 2H) C <sub>5</sub> H
	2.27 (s, 6H) CH <sub>3</sub>
	1.32 (s, 18H) C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	1.25 (s, 18H) C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
15	0.99 (s, 6H) Me <sub>2</sub> Si

## Beispiel 3

Synthese von Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4'-Bu-Ph-ind)<sub>2</sub>Zr(3,3'-5,5'-tetra-Bu-1,1'-bi-2-phenolat)Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4'-Bu-Ph)-ind)<sub>2</sub>Zr(bip)A) Synthese von ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>[0055] Zu einer Suspension von 5.45 g (23.38 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 100 ml Toluol wurden bei 0°C (Eisbadkühlung) 3.8 g (52.7 mmol) THF innerhalb 15 min. langsam zugetropft. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt.B) Synthese von (3,3'-5,5'-tetra-Bu-1,1'-bi-2-phenolat)Li<sub>2</sub>

[0056] Zu einer Lösung von 9.6 g (23.38 mmol) 3,3'-5,5'-tetra-Bu-1,1'-bi-2-phenol in 130 ml Toluol und 3.8 g (52.7 mmol) THF wurden bei 0°C (Eisbadkühlung) 18.3 ml (49.1 mmol) einer 2.68 molaren BuLi-Lösung in Toluol innerhalb 20 min. langsam zugetropft. Die klare hellgelbe Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt.

C) Synthese von Cl<sub>2</sub>Zr(3,3'-5,5'-tetra-Bu-1,1'-bi-2-phenolat) (THF)<sub>2</sub>[0057] Zu der ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>-Suspension aus Teilreaktion A) wurde unter Stickstoff mittels Kanüle die Lithiumbiphenolatlösung aus Teilreaktion B) zugegeben. Verbleibende Reste im Kolben wurden mit 10 ml Toluol nachgespült. Die Suspension wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt.D) Synthese von Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4'-Bu-Ph)-ind)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>[0058] Zu einer Lösung von 13.0 g (22.38 mmol) Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4'-Bu-Ph)-indH)<sub>2</sub> in 150 ml Toluol und 6 g (83.20 mmol) THF wurden bei Raumtemperatur 17.5 ml (46.9 mmol) einer 2.68 molaren BuLi-Lösung in Toluol innerhalb 20 min. langsam zugetropft. Die hellgelbe Suspension wurde auf 60°C erwärmt, 1 h gerührt und auf Raumtemperatur gekühlt.E) Synthese von Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4'-Bu-Ph)-ind)<sub>2</sub>Zr(bip)[0059] Zu der Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4'-Bu-Ph)-ind)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>-Suspension aus Teilschritt D) wurde bei Raumtemperatur die Suspension aus C) mittels Kanüle unter Stickstoff zugegeben. Nach vollständiger Zugabe färbte sich die Suspension gelblich. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion zeigte ein rac-meso-Verhältnis von ca. 1 : 2. Die Suspension wurde 9 h auf 85°C erwärmt. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohmischung zeigte ein rac-meso-Verhältnis von ca. 15 : 1 ohne Anzeichen von Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukten. Die Suspension wurde filtriert, der weiße Niederschlag mit wenig Toluol gewaschen und die vereinigten Filtrate unter Hochvakuum auf ca. 1/4 eingeengt. Durch mehrmaliges Kristallisieren bei Raumtemperatur, Filtration und Trocknung wurden insgesamt 21.1 g (88%) rein racemisches Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4'-Bu-Ph-ind)<sub>2</sub>Zr(bip) erhalten.

60

65

# DE 100 30 638 A 1

Me2Si(2-Me-4-(4'-t-Bu-PH))2Zr(3,3'-5,5'-tetra-t-Bu-1,1'-bi-2-phenol)

<sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen (in ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 25°C, 200 MHz)

7.76 (m, 4H)	H <sub>arom.</sub>	5
7.76 (m, 4H)	H <sub>arom.</sub>	
7.47 (d, 2H)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Biphenol)	
7.35 - 6.95 (m, 10H)	H <sub>arom.</sub>	10
6.56 (d, 2H)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Biphenol)	
6.34 (s, 2H)	C <sub>5</sub> H	
2.26 (s, 6H)	CH <sub>3</sub>	15
1.33 (s, 18H)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	
1.28 (s, 18H)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	
1.27 (s, 18H)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	20
0,99 (s, 6H)	Me <sub>2</sub> Si	

Beispiele bei dem man rac-Selektivität durch Zugabe von Radikalquellen und Erhitzen erreicht (Isomerisierung) 25

Beispiel 4) Synthese von rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-benz[e]ind)<sub>2</sub>Zr(bip) (5C)

[0060] 0.89 g (2.10 mmol) Me<sub>2</sub>Si(2-Me-benz[e]ind)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> und 1.50 g (2.10 mmol) Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>Zr(bip) wurden trocken vermischt und ca. 15 ml eines 10 : 1-Gemisches Toluol/THF (Volumenverhältnis) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei bildete sich eine orange-farbene Lösung und ein weißer Niederschlag (LiCl). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohmischung zeigte ein Isomerieverhältnis von ca. 1 : 1. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Zum Filtrat wurden bei Raumtemperatur 0.30 g (1.92 mmol) TEMPO hinzugegeben und die Reaktionsmischung 1 h auf 75°C erwärmt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohmischung zeigte rein racemisches Me<sub>2</sub>Si(2-Me-benz[e]ind)<sub>2</sub>Zr(bip). Durch Einengen der Lösung am Hochvakuum und mehrfaches Kristallisieren bei Raumtemperatur wurden insgesamt 1.6 g, (1.76 mmol; 84%) rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-benz[e]ind)<sub>2</sub>Zr(bip) erhalten. 30

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> siehe Tabelle E. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (25°C, 600 MHz) 158.1, 139.1, 133.3, 133.1, 131.8, 131.6, 130.1, 128.9, 128.2, 127.6, 127.2, 126.4, 125.6, 124.1, 124.0, 121.2, 110.8, 97.3, 35.3, 34.0, 33.1, 31.8, 19.1, 2.9). Das Massenspektrum (EI-MS/70 eV) zeigt Molekularionenpeak bei m/e 906–915 mit der typischen Isotopenverteilung. 35

Elementaranalyse:

gefunden:

C 75.99%; H 7.09%; Zr 9.83;

berechnet:

C 76.18%; H 7.27%; Zr 9.97%. 45

Tabelle E

1H-NMR-shifts für Komplex rac-5C (in ppm, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 600 MHz)

	Zuordnung <sup>a</sup>	50
7.62 (d, 2H) <sup>3</sup> J (8.5 Hz)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> (H8/9 H8'/9')	
7.47 (d, 2H) <sup>3</sup> J (7.8 Hz)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> (H7, H7')	
7.19 (d, 2H) <sup>3</sup> J (8.5 Hz)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> (H8/9, H8'(9'))	
7.11 (d, 2H) <sup>4</sup> J (2.5 Hz)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (H4/6, H4'/6')	55
7.10 (dd, 2H) <sup>3</sup> J (7.8 Hz) <sup>3</sup> J (7.3 Hz)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> (H6, H6')	
6.95 (dd, 2H) <sup>3</sup> J (7.9 Hz) <sup>3</sup> J (7.3 Hz)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> (H5, H5')	
6.65 (d, 2H) <sup>3</sup> J (7.9 Hz)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> (H4, H4')	
6.34 (s, 2H)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> (H3, H3')	
6.24 (d, 2H) <sup>4</sup> J (2.5 Hz)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (H4/6, H4'/6')	60
2.63 (s, 6H)	(2-CH <sub>3</sub> -C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> )	
1.38 (s, 6H)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	
1.28, 1.02 (s, 18H)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	

<sup>a</sup> Zuordnung durch 1H-NMR-ROESY-Technik 65

# DE 100 30 638 A 1

Beispiele zur Abspaltung von Phenolaten an ansa-Metallocenbisphenolatkomplexen

## Beispiel 5

- 5 Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{ZrCl}_2$  durch Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_2$  mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$

[0061] Zu einer Lösung von 2.8 g (3.74 mmol) rac- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_2$  in 48 g Toluol und 0.6 g (8.3 mmol) THF wurden bei Raumtemperatur 0.63 g (8.02 mmol) Acetylchlorid in 13 g Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die leicht orangene Lösung färbte sich zunehmend gelb. Nach einigen Stunden ist die Bildung eines hellgelben kristallinen Niederschlages zu beobachten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben den Resonanzen des 3,5-Me<sub>2</sub>-Phenolmethylesters Signale rein racemischen  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{ZrCl}_2$ . Der hellgelbe kristalline Niederschlag wurde durch Filtration isoliert, mit wenig Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Hierbei werden 1.97 g (3.42 mmol) (92%) rein racemisches  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{ZrCl}_2$  analysenrein erhalten.

Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)\text{Cl}$  durch Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_2$  mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$

[0062] Zu einer Lösung von 2.5 g (3.34 mmol) rac- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[c]ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_2$  in 60 g Toluol und 0.25 g (3.4 mmol) THF wurden bei Raumtemperatur 0.26 g (3.34 mmol) Acetylchlorid in 10 g Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die leicht orangene Lösung färbte sich zunehmend gelb. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben den Resonanzen des 3,5-Me<sub>2</sub>-Phenolmethylesters Signale rein racemischen  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)\text{Cl}$ . Die Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1/4 eingeengt. Nach einigen Tagen bildete sich ein hellgelber kristalliner Niederschlag der filtriert, mit wenig Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde, hierdurch wurden 2.0 g (90%) rein racemisches  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)\text{Cl}$  analysenrein erhalten.

Elementaranalyse  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me-benz[e]ind})_2\text{ZrCl}(3,5\text{-di-Me-Phenolat})$ :

gefunden:

30 C: 67.5%; H: 5.3;

berechnet:

C 68.8%; H 5.3%.

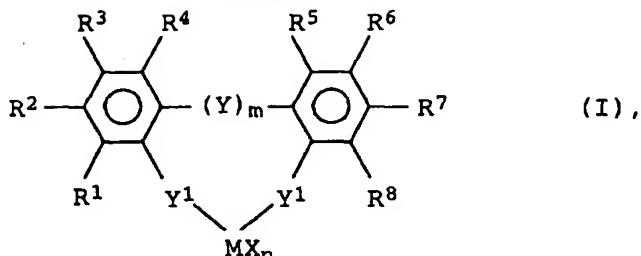
$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]ind})_2\text{ZrCl}(3,5\text{-di-Me-Phenolat})$

35  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen (in ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, 200 MHz)

7.90 (d, 1H)	H <sub>arom.</sub>
7.78 (d, 1H)	H <sub>arom.</sub>
7.70-6.88 (11m, H)	H <sub>arom.</sub>
6.69 (s, 1H)	C <sub>5</sub> H oder C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (4-Position Phenolat)
6.33 (s, 1H)	C <sub>5</sub> H oder C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (4-Position Phenolat)
5.81 (s, 2H)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (2,6-Position Phenolat)
2.29 (s, 3H)	CH <sub>3</sub>
2.20 (s, 3H)	CH <sub>3</sub>
2.12 (s, 6H)	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Phenolat)
0.95 (s, 3H)	Me <sub>2</sub> Si
0,89 (s, 3H)	Me <sub>2</sub> Si

## Patentansprüche

- 60 1. Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I



5

10

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>10</sup> oder -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschiedenen C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

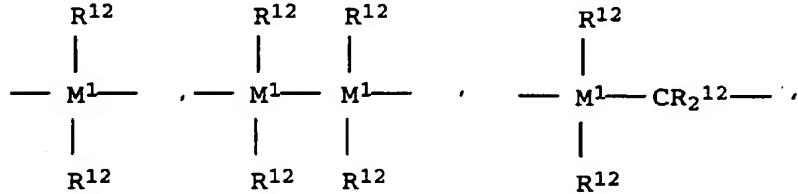
-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschiedenen C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

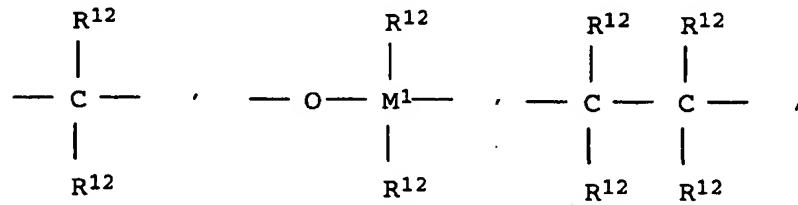
R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

Y, Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden



40

45



50

55

=BR<sup>12</sup>, =AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>12</sup>, =CO, =PR<sup>12</sup> oder =P(O)R<sup>12</sup>, wobei

R<sup>12</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R" steht, wobei

R' und R" gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloal-

65

5 kyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können, -OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl

10 mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von -78 bis 250°C, gegebenenfalls unter Zusatz von Radikalen oder Radikalbildnern und gegebenenfalls anschließende Substitution des verbrückten phenolischen Liganden oder der beiden nicht verbrückten phenolischen Liganden zum Mono- oder Bisubstitutionsprodukt.

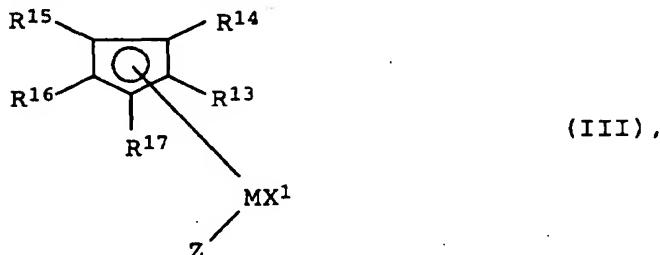
15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> in Formel I spezifische Substituenten sind.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei m in Formel I 0 bedeutet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei Y<sup>1</sup> gleich ist und Sauerstoff bedeutet.

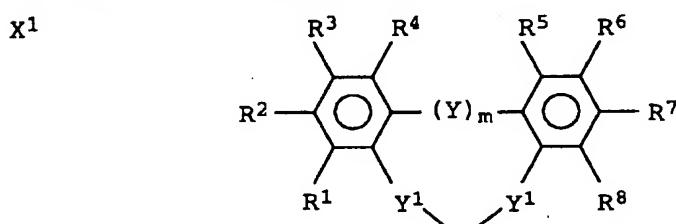
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Cyclopentadienylderivate des Magnesiums oder des Lithiums verwendet werden.

15 6. Racemische Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel III



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,



40 wobei:

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinesseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

45 wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl,

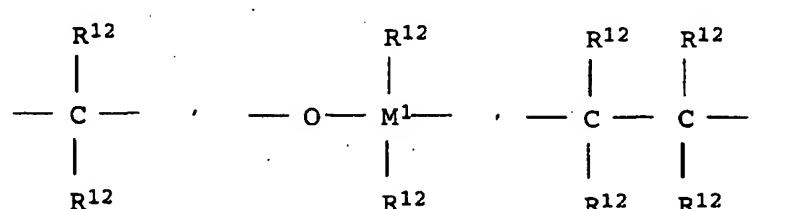
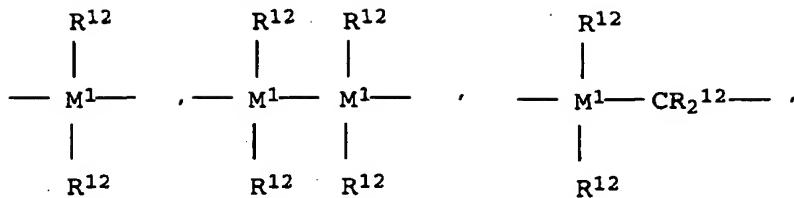
50 R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinesseits einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

55 benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein, -OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl,

Y, Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden

60

65



= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>12</sup>, =CO, =PR<sup>12</sup> oder =P(O)R<sup>12</sup>, wobei R<sup>12</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist und

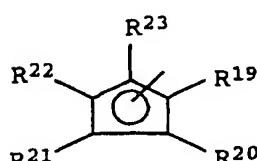
m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R" steht, wobei R' und R" gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

-OR<sup>27</sup>, -SR<sup>27</sup>, -N(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>27</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>27</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup>, gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl,

R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>18</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

Z für



steh,

wobei die Reste

R<sup>19</sup> bis R<sup>23</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann –, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten; wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>24</sup>)<sub>3</sub> mit

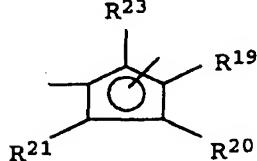
R<sup>24</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, oder wobei die Reste R<sup>16</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -(T(R<sup>25</sup>)(R<sup>26</sup>))<sub>q</sub>-E- bilden, in der

T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl

q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

E für



oder A steht, wobei A -O-, -S-, >NR<sup>27</sup> oder >PR<sup>27</sup> bedeutet,

# DE 100 30 638 A 1

mit R<sup>27</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>28</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder Alkylaryl.

7. Racemische Metallocenkomplexe nach Anspruch 6, wobei R<sup>17</sup> und R<sup>23</sup> nicht Wasserstoff bedeuten, wenn R<sup>16</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -[T(R<sup>25</sup>)(R<sup>26</sup>)<sub>q</sub>-E- bilden.

5 8. Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen gemäß den Ansprüchen 6 bis 7 als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65